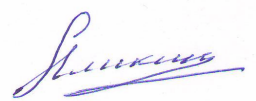


На правах рукописи



АЛИКИН ЕВГЕНИЙ АНДРЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$
И КАТАЛИЗАТОРОВ (Pt, Pd, Rh)/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$**

05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург-2012

Работа выполнена в ФГАО ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), ОАО «Уральский электрохимический комбинат» - ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск)

Научный руководитель:	Доктор химических наук, профессор Рычков Владимир Николаевич
Официальные оппоненты:	Остроушко Александр Александрович доктор химических наук, профессор ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Прези- дента России Б.Н. Ельцина", химический факультет, кафедра физической химии Журавлев Виктор Дмитриевич кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИХТТ УрО РАН, заведующий лабораторией «Химии соединений редкозе- мельных элементов»
Ведущая организация:	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «02» апреля 2012 г. в 15:00 на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета университета (ауд. И-420).

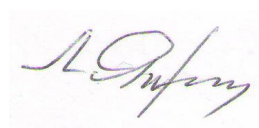
Ваш отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, в двух экземплярах просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» ученому секретарю диссертационного совета Д 212.285.09. Факс (343)374-54-91.

Адрес электронной почты malino_83@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрФУ.

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.285.09, профессор,
доктор химических наук



Ямщиков
Леонид Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Проблема снижения вредных веществ (CO , CH_x , NO_x) в отработавших газах двигателей с искровым зажиганием традиционно решается с использованием трехмаршрутного катализатора (TWC—Three Way Catalyst). Задача TWC заключается в одновременном превращении CO , CH_x и NO_x в CO_2 , H_2O и N_2 .

Ужесточение требований к количеству вредных выбросов и ресурсу TWC является движущей силой повышения их эффективности. Ускорить прогрев катализатора и снизить эмиссию вредных веществ возможно за счет близкого размещения TWC к двигателю. При этом происходит значительное увеличение рабочих температур в TWC (выше 1000°C), что делает термическую дезактивацию основным фактором, ограничивающим его долговечность.

Твердый раствор оксидов церия-циркония ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$), входящий в состав TWC, спекается при $T > 800^\circ\text{C}$. Перспективным способом стабилизации $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ является структурное промотирование, при котором Ce-содержащая оксидная фаза перемешана на субмикронном уровне с более термостабильным и химически инертным оксидом, например с Al_2O_3 .

В настоящее время является актуальным поиск оптимальных условий синтеза подобных композиций и условий достижения максимальной взаимной стабилизации компонентов. Интерес представляет также исследование TWC на основе промотированного $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Разработка каталитических композиций может способствовать повышению эффективности катализаторов, где традиционно используется механическая смесь порошков Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$.

Целью работы является разработка термостабильной композиционной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, в которой обеспечивается гомогенное распределение оксидов Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ на субмикронном уровне, для применения в трехмаршрутных (Pt, Pd, Rh) катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез композиций оксидов Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с различным отношением Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, исследование физико-химических свойств с определением оптимального химического состава композиции для каталитического применения.
2. Приготовление и исследование физико-химических свойств (Pt, Pd, Rh) катализаторов на основе композиций оксидов Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, испытания на модельных газовых смесях и на автомобиле.

Научная новизна:

- впервые синтезированы наноструктурированные композиты Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ и установлена зависимость характеристик (морфологии, химического и фазового состава), определяющих термостабильность частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, от содержания Al_2O_3 ;
- установлено, что гомогенное распределение кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 сдерживает образование и ориентированный рост игольчатых частиц Al_2O_3 при термообработке;
- установлены закономерности образования оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с более высокой кислородной емкостью в низкотемпературной области;
- впервые показано, что способность к регенерации палладиевых катализаторов на основе наноструктурированного композита Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ обусловлена развитым контактом палладия и частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$;
- разработан состав композиции Al_2O_3 - $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, обладающий высокой кислородной емкостью и термической стабильностью, для применения в составе TWC, работающих в условиях высоких температур.

Практическая ценность работы:

- найден комплекс технологических приемов для реализации схемы получения композиции Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$;
- разработан состав трехмаршрутного Pd-Rh катализатора, модифицированного композитом Al_2O_3 - $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, для очистки отработавших газов бензинового двигателя внутреннего сгорания;

- испытан на автомобиле Lada «Priora» и внедрен в промышленное производство трехмаршрутный катализатор на основе разработанной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, обеспечивающий выполнение норм Евро-4.

На защиту выносятся:

- условия синтеза наноструктурированной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$;
- закономерности взаимного текстурного и структурного взаимодействия компонентов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, полученной совместным осаждением, при изменении содержания Al_2O_3 от 0 до 50 % мас.;
- результаты исследования влияния физико-химических свойств катализатора $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, модифицированного композицией $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, на его каталитические свойства;
- состав и свойства трехмаршрутного катализатора для очистки отработавших газов бензинового двигателя внутреннего сгорания для норм Евро-4.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на: 4th EFCATS School on Catalysis (С.-Петербург, 2006), VI Всероссийской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Туапсе, 2008), Всероссийской научной молодежной школе конференции: «Химия под знаком Сигма» (Омск, 2010), Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках III Международного форума по нанотехнологиям (Москва, 2010).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, выборе условий и проведении синтеза образцов оксидных композиций и катализаторов, проведении всего комплекса исследований, обработке и трактовке полученных результатов, участии в освоении промышленного выпуска оксидной композиции и катализаторов на ее основе, написании статей в соавторстве с научным руководителем и коллегами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, содержит 121 страницу, включая 36 рисунков, 15 таблиц, 6 приложений и списка использованной литературы из 112 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, необходимость повышения долговечности катализаторов, разработки более термостабильных материалов, входящих в состав катализатора.

В первой главе изложены литературные данные об условиях работы TWC, роли основных компонентов, входящих в состав катализаторов. Особое внимание уделено $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ как обладающего кислородной емкостью материала, его роли, способам улучшения и сохранения его свойств при высоких температурах. Подробно рассмотрен способ структурного промотирования $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ оксидом алюминия. Детально рассмотрены свойства палладия, используемого в составе TWC.

Во второй главе описана технология синтеза оксидных композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, приведены основные результаты, влияющие на выбор условий синтеза, технологические приемы перехода от лабораторного к промышленному способу получения, описан синтез катализаторов, нанесенных на керамические носители. Описаны методы исследования синтезированных композиций и катализаторов, методы искусственного старения композиций и катализаторов, методы исследования кислородной емкости и характеристик каталитической активности.

Нитратные растворы церия (III), циркония и алюминия готовили путем растворения навесок соответствующих соединений в концентрированной (74%, мас.) азотной кислоте. Растворы нитратов смешивали в заданной пропорции, суммарная концентрация компонентов в пересчете на оксиды составляла 100 г/л. Осаждение гидроксидов проводили путем распыления водного раствора 25%-го аммиака на поверхность раствора при его перемешивании. Для создания необходимых свойств нанокomпозиций произведены

операции гидротермальной обработки суспензий гидратированных оксидов с последующей репульпацией отфильтрованных осадков в абсолютном изопропиловом спирте. Предложенная схема позволяет сформировать наноразмерные оксидные композиции с термостабильной пористой структурой. На основании проведенных исследований установлены оптимальные режимы технологических операций, приведенных на рисунке 1. Были приготовлены оксиды и композиции оксидов: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$; Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, равным 10:90, 25:75, 50:50. В качестве образца сравнения в работе использован композит в виде механоактивированной смеси отдельно синтезированных оксидов Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ - 50:50 (A50-CZm).

В качестве керамических носителей были использованы кордиеритовые блоки сотовой структуры с каналами квадратного сечения. Нанесение каталитически активных слоев производили из суспензии, которая вводилась во внутренний объем носителя. Приготовление суспензии включало в себя пропитку порошка Al_2O_3 или композитного оксида $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ раствором предшественника Pt, Pd или Rh, разбавление водой, помол суспензии до частиц со средним размером 5 мкм; задание кислотности суспензии в необходимом диапазоне. Удаление излишков суспензии сжатым воздухом, сушку при $100\div 130^\circ\text{C}$ и прокалку при 550°C в атмосфере воздуха проводили с использованием технологического оборудования.

Катализаторы исследовались на безмоторном газоаналитическом стенде в модельных газовых смесях. Каталитическую активность в стендовых испытаниях оценивали по температуре 50%-ой конверсии (T_{50}) и максимальной конверсии CO, NO_x , CH. Динамическую кислородную емкость оксидных композиций измеряли в составе блочных катализаторов методом отклика в реакции окисления CO. Каталитические блоки испытывали в составе нейтрализатора, близко расположенного к двигателю, на автомобиле ВАЗ-21703 Lada «Priora» по стандартному ездовому циклу.

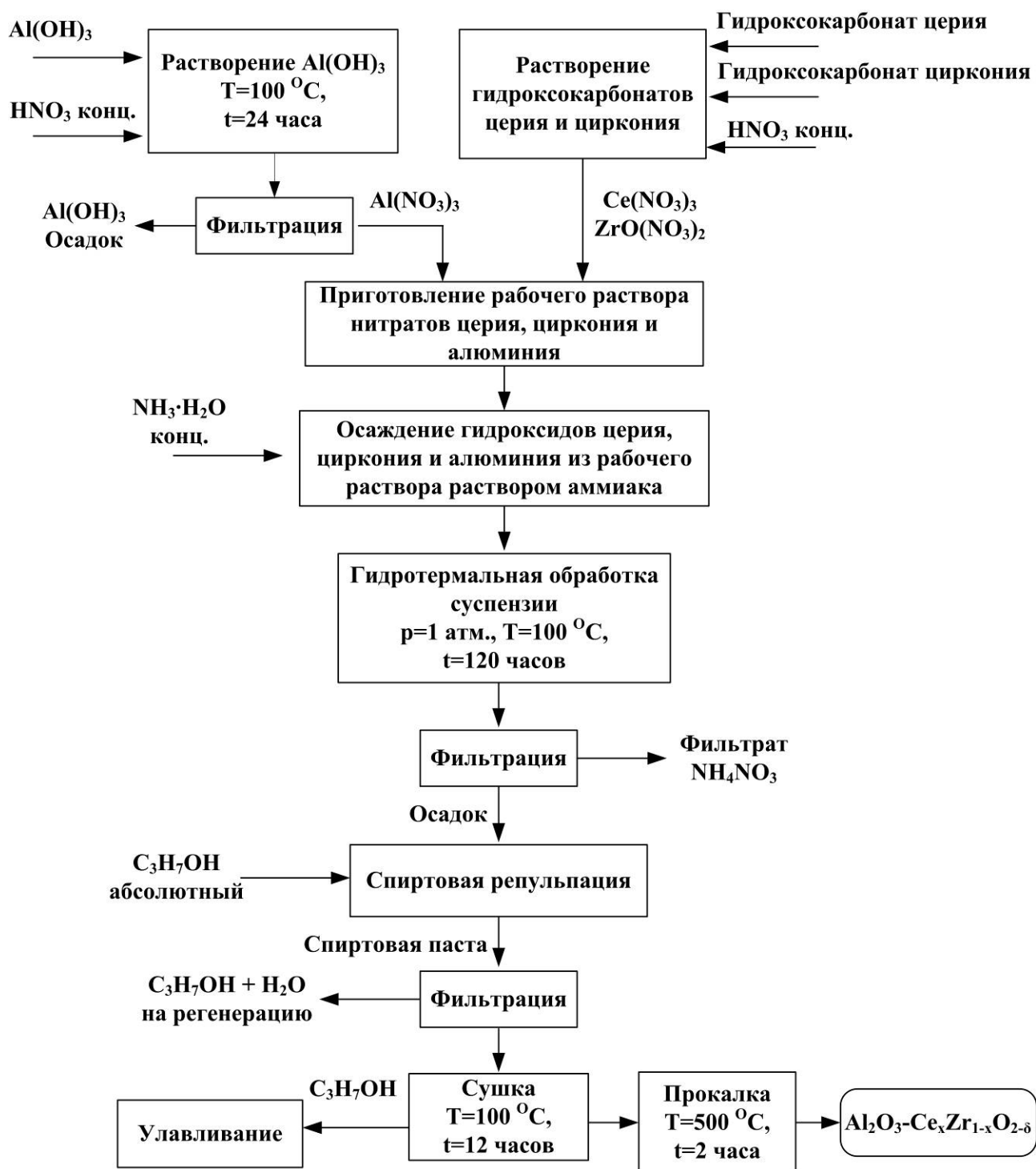


Рис. 1 –Принципиальная технологическая схема синтеза оксидных композиций

Для исследования оксидных материалов и катализаторов в работе были использованы методы атомно-адсорбционной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (БЭТ), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), температурно-программированное

восстановление в водороде (ТПВ), термогравиметрический анализ (ТГА), совмещенный с дифференциально-термическим анализом (ДТА).

Состав платиновых катализаторов для измерения кислородной емкости, T_{50} , максимальной конверсии: $\text{Pt}(0,8\%)/\text{Al}_2\text{O}_3+(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta})$. Состав палладиевых катализаторов для измерения T_{50} , максимальной конверсии и исследования методами ТГА, РФЭС, РФА, ПЭМ: $\text{Pd}(1\%)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2)$. Состав палладий-родиевых катализаторов для измерения T_{50} , максимальной конверсии и испытаний на автомобиле: первый (внутренний) слой - $\text{Pd}(0,65\%)/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2)$; второй (внешний) слой - $\text{Rh}(0,49\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для сравнения характеристик композитных оксидов в составе катализаторов компонент $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ приводился к одинаковому брутто-составу путем разбавления соответствующих оксидных образцов Al_2O_3 .

Для экспресс оценки термической стабильности композитных оксидов их прокаливали при 1000°C и 1100°C в течение 1 часа на воздухе. Для оценки термической стабильности катализаторов использовали старение при температуре 1050°C в течение 4 часов в модельных газовых смесях, содержащих 10% $\text{H}_2\text{O}+90\%\text{ N}_2$ и 2% $\text{O}_2+10\%\text{ H}_2\text{O}+88\%\text{ N}_2$.

Третья глава посвящена исследованию текстурных, структурных, микро-структурных, окислительно-восстановительных свойств ряда оксидных композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 . Приведены данные о влиянии условий синтеза на физико-химические характеристики композиций. Химический состав образцов, результаты исследования удельной поверхности и фазового состава представлены в таблице 1.

При небольшом содержании Al_2O_3 в композите A10-CZ, в сравнении с $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, удельная поверхность и размер области когерентного рассеяния (ОКР) практически не меняются. Модифицирующий эффект проявляется в композитах A25-CZ и A50-CZ. С увеличением содержания Al_2O_3 удельная поверхность и объем пор возрастают у свежеприготовленных и прокаленных образцов. Размеры кристаллитов фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ при прокаливании увеличиваются в меньшей степени, что отчетливо проявляется в образцах после 1100°C .

$^{\circ}\text{C}$. Механическое смешение Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ не повышает устойчивость фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ к спеканию. В образце A50-CZm после прокаливания при 1100°C ОКР имеет практически такое же значение, как и в образце без Al_2O_3 .

Таблица 1- Характеристики образцов CZ, A10-CZ, A25-CZ, A50-CZ, A50-CZm

Параметр	Образец				
	CZ	A10-CZ	A25-CZ	A50-CZ	A50-CZm
Содержание Al_2O_3 в образцах по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, в % по массе	-	10	23	46	50
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$:					
- свежеприготовленный	93	94	103	166	177
- прокаленный при 1000°C	31	30	52	86	84
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$					
- свежеприготовленный	0,304	0,288	0,567	0,702	0,571
- прокаленный при 1000°C	0,200	0,175	0,422	0,598	0,425
Средний диаметр пор, \AA					
- свежеприготовленный	112	110	185	130	110
- прокаленный при 1000°C	213	204	273	213	121
Параметр кристаллической решетки, \AA					
- свежеприготовленный (500°C)	5,3855	5,3843	5,3811	5,3607	5,3855
- прокаленный при 1000°C	5,3751	5,3983	5,3905	5,3735	5,3824
- прокаленный при 1100°C	5,3707	5,3999	5,4088	5,3738	5,3719
Размер ОКР, нм					
- свежеприготовленный (500°C)	9	7	8	8	9
- прокаленный при 1000°C	16	15	12	14	15
- прокаленный при 1100°C	24	21	17	16	27

На дифрактограммах свежеприготовленных и прокаленных образцов идентифицируются рефлексы, отвечающие фазе твердого раствора со структурой флюорита, характерной для соединения $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 2).

Параметры кристаллической решетки (ПКР, табл. 1) у всех образцов больше, чем справочное значение для $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, равное $5,3490 \text{ \AA}$ (ICDD 00-028-0271). Это свидетельствует о неполном вхождении ионов циркония в кристаллическую решетку диоксида церия. Косвенным подтверждением этого является возникновение рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ, A25-CZ после прокаливания, заметных в виде плеча у наиболее интенсивных рефлексов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (111) и (220). Тем не менее, у свежеприготовленных образцов с увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается уменьшение

ПКР. Композит A50-CZ имеет наиболее близкий к справочному значению ПКР, что свидетельствует о влиянии совместного синтеза Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ на повышение растворимости Zr в кристаллической структуре CeO_2 . Тетрагональная фаза ZrO_2 не обнаруживается в образце A50-CZ даже после прокаливания при 1100°C (рис. 2).

С увеличением количества Al_2O_3 интенсивность рефлексов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ у образцов снижается, однако оксид алюминия обнаруживается только после прокаливания в образцах A50-CZ и A50-CZm с наибольшим содержанием Al_2O_3 по рефлексам, соответствующим граням (400) и (440).

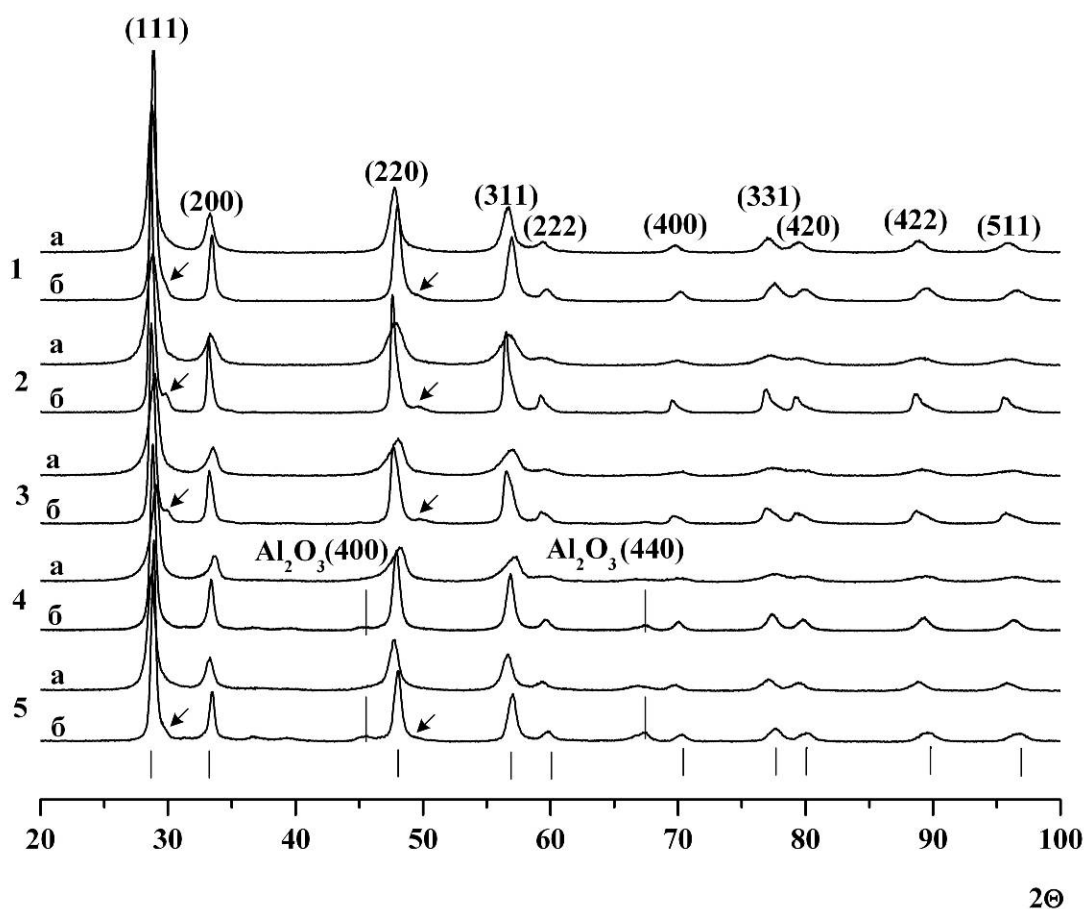


Рис. 2 - Дифрактограммы образцов: 1 - CZ, 2 - A10-CZ, 3 - A25-CZ, 4 - A50-CZ, 5 - A50-CZm; а: свежеприготовленные, б: после прокаливания при 1100°C . Штрихами отмечено положение рефлексов для кубической фазы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (ICDD 00-028-0271). Стрелками отмечены рефлексы тетрагональной фазы ZrO_2

В свежеприготовленных образцах CZ и A10-CZ частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ размером ≈ 20 нм, состоящие из кристаллитов размером 8-10 нм, образуют крупные агрегаты ($\approx 100\div 200$ нм). При прокаливании частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$

внутри агрегатов вырастают в размере до ≈ 50 нм (рис. 3 а). С увеличением концентрации Al_2O_3 до 25 мас. % достигается однородное пространственное распределение $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 . Частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ имеют размеры 30-50 нм и представлены дефектной структурой, состоящей из кристаллитов размером 8-10 нм. Однако для сдерживания их агломерации и коалесценции данного количества Al_2O_3 оказывается недостаточно. В результате прокаливания образца A25-CZ наряду с частицами размером ≈ 40 нм присутствуют крупные агрегаты $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ размером 100-200 нм (рис. 2 б).

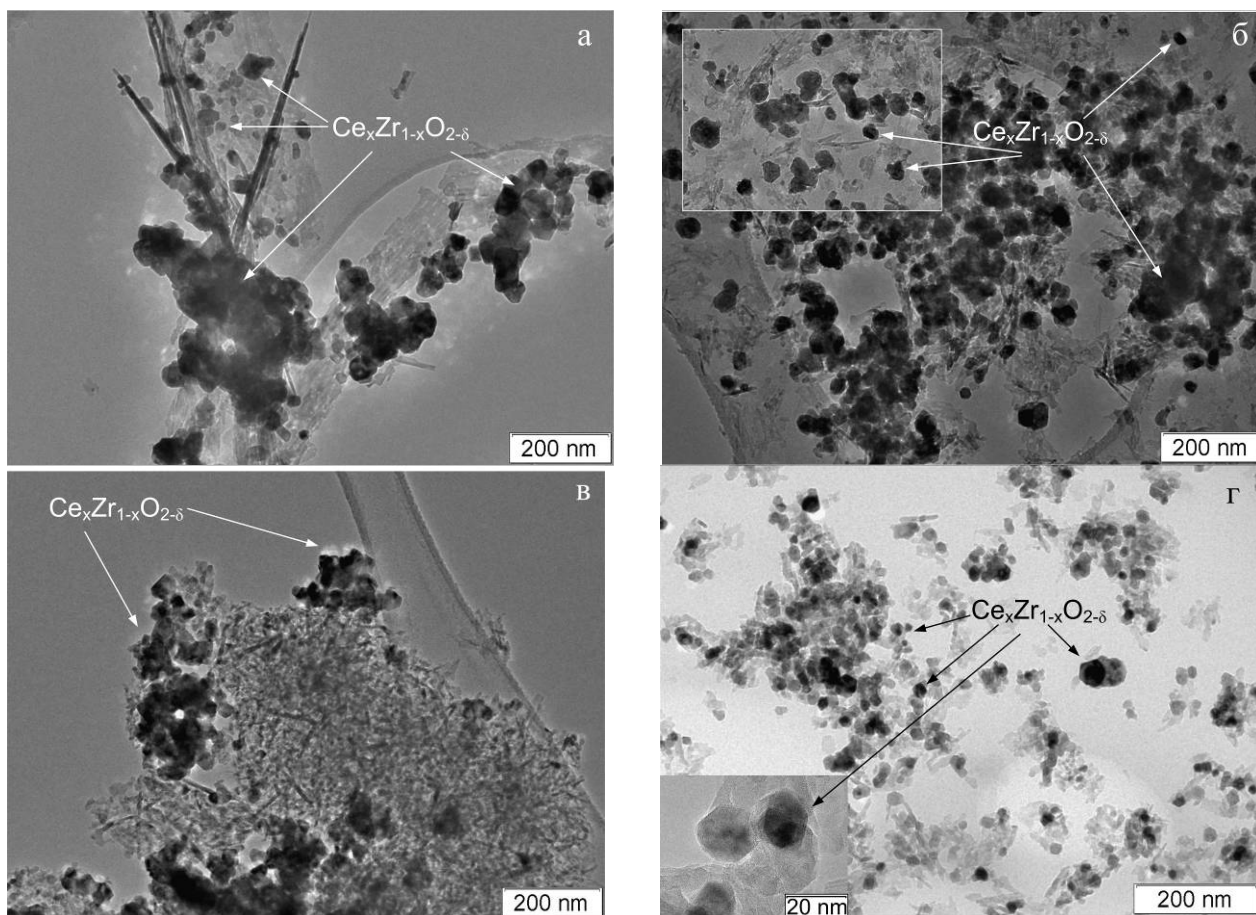


Рис. 3 - Морфология образцов A10-CZ (а) и A25-CZ (б) A50-CZm (в) и A50-CZ (г) после прокаливания 1000°C

При содержании Al_2O_3 в композите 50 % мас. образец состоит из монокристаллических частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (≈ 12 нм), равномерно распределенных в Al_2O_3 . После прокаливания средний размер этих частиц практически не изменяется (≈ 15 нм). Фракции крупных агрегатов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в прокаленном образце A50-CZ не наблюдается (рис. 3 г).

Образец механической смеси оксидов с содержанием Al_2O_3 50 мас. % образован смесью крупных агрегатов Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, размером до нескольких сотен нанометров. Неравномерность пространственного распределения частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по оксиду алюминия не меняется и после прокаливания (рис. 3 в). Характеристики Ce-содержащей фазы согласно результатам РФА и ПЭМ в данном образце идентичны индивидуальному оксиду $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$.

В ходе исследования образцов методом ПЭМ, был установлен неоднородный химический состав фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Содержание циркония в кристаллитах $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ зависит от их размера (рис. 4) и практически не зависит от содержания Al_2O_3 в композите. Крупные кристаллиты (>20 нм) характеризуются низким содержанием Zr, а мелкие кристаллиты (5-10 нм) – высоким содержанием Zr относительно теоретического (равного 25%). Наличие частиц с высоким содержанием Zr, обнаруженное методом ПЭМ, согласуется с присутствием рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ, A25-CZ и A50-CZm после прокаливания (рис. 2).

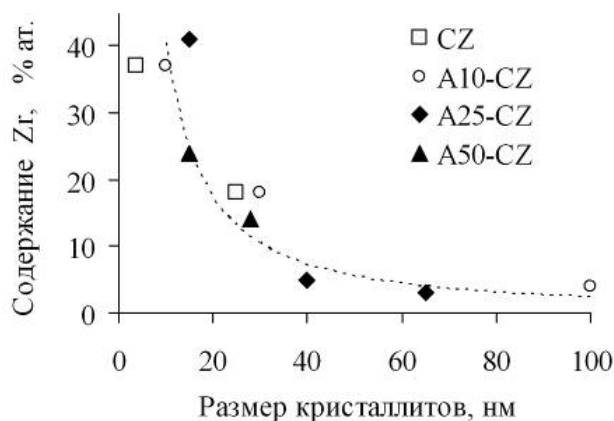


Рис. 4 - Зависимость содержания Zr в кристаллитах $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ от их размера

Неоднородное распределение Zr в фазе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, полученной методом прямого осаждения, объясняется различным pH осаждения Zr(IV) и Ce(III) ($\text{pH}_{\text{ZrIV}}=2\div3$, $\text{pH}_{\text{CeIII}}=6\div8$), а также формированием на ранних стадиях совместного осаждения прочных гидроксокомплексов циркония полимеризующихся до Zr(OH)_4 . В образце A50-CZ с максимальным содержанием Al_2O_3 наблюдаются наиболее однородные частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по химическому составу и размеру. Очевидно, что более высокое содержание алюминия в исходном растворе

оказывает положительное влияние на формирование химически однородных частиц гидратированного оксида при совместном синтезе.

Спектр температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ) образца CZ имеет сложную форму, состоящую из двух пиков: низкотемпературного (≈ 550 °C) и высокотемпературного (≈ 800 °C), которые относят соответственно к восстановлению катионов Ce^{4+} на поверхности и в объеме частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 5). Заметно, что с увеличением количества Al_2O_3 в образцах пик поглощения H_2 , соответствующий восстановлению катионов объема, уменьшается и смещается в область низких температур: A10-CZ – 750 °C, A25-CZ – 718 °C, A50-CZ – 600÷610 °C. Одновременно с этим в низкотемпературной области возрастает удельное поглощение водорода, что свидетельствует об увеличении доли поверхностных катионов Ce^{4+} . Это связано с наблюдаемым уменьшением размера частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с увеличением доли Al_2O_3 , приводящим к повышению количества поверхностных атомов в частицах фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Неоднородность по химическому составу и размерам частиц отражается в несимметричности или раздвоении низкотемпературного пика. Последнее проявляется в образце A10-CZ, характеризующегося наибольшей неоднородностью.

Динамическая кислородная емкость образца A10-CZ немного меньше, чем у образцов CZ, A25-CZ во всем температурном диапазоне (рис. 6). Известно, что оксиды близкие к составу $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ обладают максимальной кислородной емкостью. Распад оксида на фазы, обогащенные по церию и по цирконию, в максимальной степени наблюдается в образце A10-CZ. Это приводит к образованию в композите A10-CZ ряда оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с разным химическим составом, имеющим в сумме меньшую кислородную емкость.

Кислородная емкость у образца A50-CZ имеет самые высокие значения во всем исследованном диапазоне температур и обнаруживается в низкотемпературной области (при 200÷250 °C), в которой у остальных образцов она отсутствует. Это коррелирует с данными, полученными методом ТПВ, и объясняется наличием в A50-CZ частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, характеризующихся по

данным ПЭМ более однородным химическим составом, соответствующему составу с максимальной кислородной емкостью. Кроме того, в частицах с меньшим размером увеличивается доля поверхностных катионов, которые по данным ТПВ легче восстанавливаются.

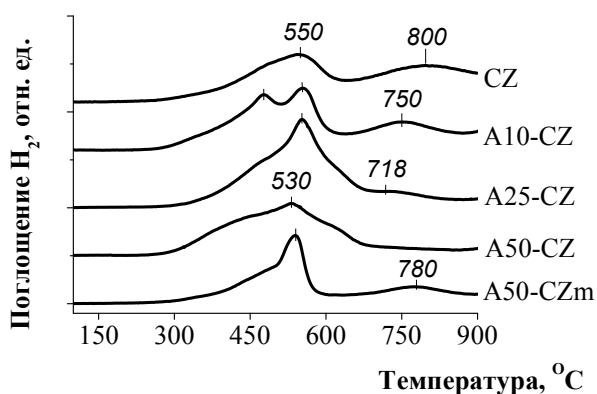


Рис. 5 - Спектры ТПВ композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$

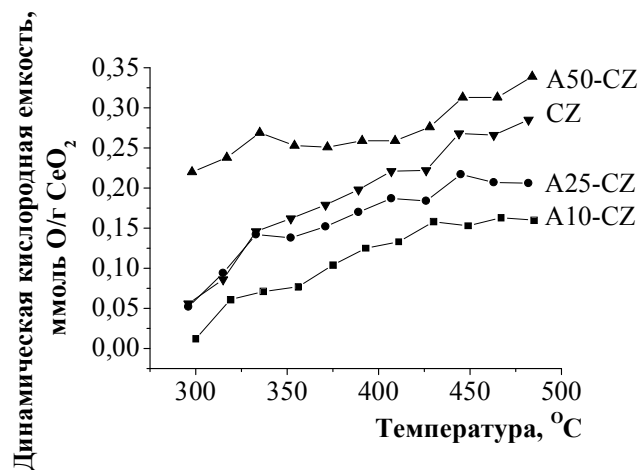


Рис. 6 - Температурные зависимости динамической кислородной емкости состаренных композитов в катализаторах на основе $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

Для исследований Pd и Pd-Rh катализаторов выбран композит A50-CZ с массовым отношением фаз Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, равным 1:1.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования физико-химических характеристик двух палладиевых катализаторов: первый является катализатором сравнения, в котором Pd нанесен на механическую смесь Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ (обозначение катализатора - Pd/A50-CZm); второй - катализатор, в котором Pd нанесен на разработанный композит A50-CZ (обозначение катализатора - Pd/A50-CZ). Катализаторы предварительно испытывались на газоаналитическом стенде в свежеприготовленном состоянии и после старения, а затем исследовались методами РФА, РФЭС и ПЭМ.

Согласно результатам ПЭМ морфология оксидных носителей в катализаторах Pd/A50-CZm и Pd/A50-CZ соответствует морфологии механической смеси (A50-CZm) и композита (A50-CZ). Метод РФА определяет палладий в обоих катализаторах в металлическом состоянии (рис. 7). В тоже время методом РФЭС зафиксировано различное поверхностное состояние палладия

(рис. 8). В катализаторе Pd/A50-CZm палладий в поверхностном слое находится в металлическом, а в катализаторе Pd/A50-CZ – в окисленном состоянии Pd^{2+} .

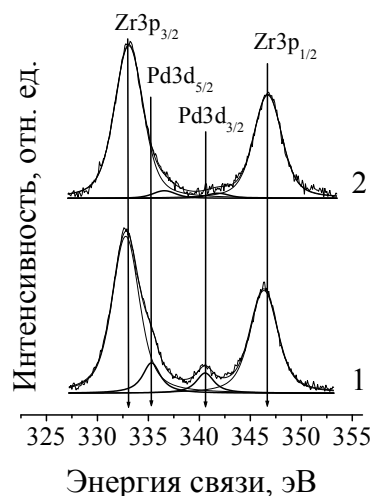
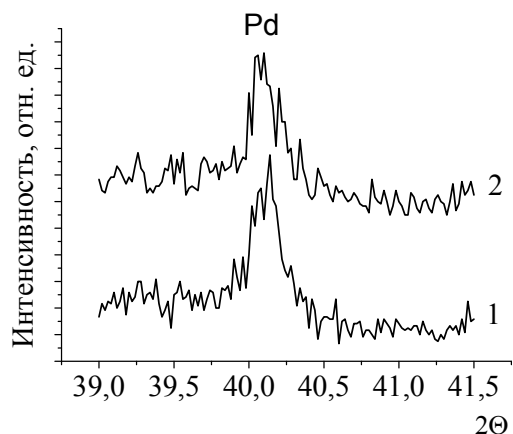


Рис. 7 - Рефлекс, соответствующий металлическому Pd. 1-Pd/A50-CZm, 2-Pd/A50-CZ

Рис. 8 - Спектры районов Pd3d и Zr3p образцов 1 – Pd/A50-CZm, 2 - Pd/A50-CZm

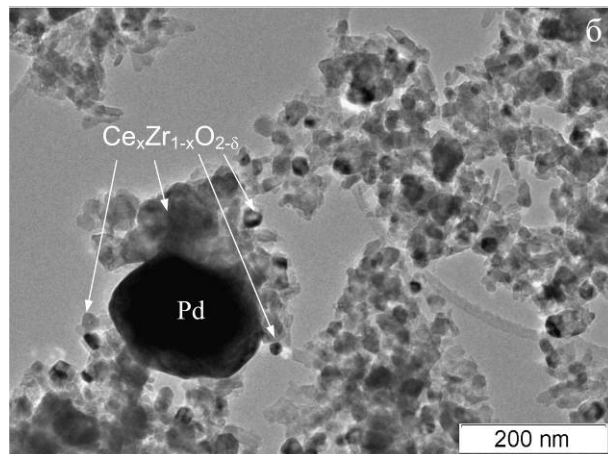
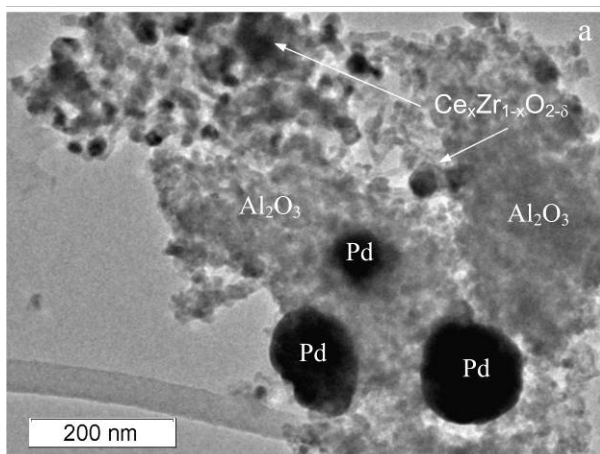


Рис 9 - Частицы Pd: а - контактирующие с оксидом алюминия в катализаторе Pd/A50-CZm; б - контактирующие с $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в катализаторе Pd/A50-CZ

По данным ПЭМ палладий представлен частицами округлой формы размером $\approx 70 \div 150$ нм. Однако, в катализаторе Pd/A50-CZm частицы Pd главным образом сконцентрированы в фазе Al_2O_3 , их непосредственный контакт с фазой $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ практически отсутствует (рис. 9 а). В образце Pd/A50-CZ частицы Pd в большей степени взаимодействуют с $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 9 б). Непосредственный контакт Pd с $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ приводит к частичному окислению их поверхности палладия мобильным кислородом кристаллической решетки Ce-содержащего оксида (рис. 8).

Окислительно-восстановительные свойства палладия были исследованы методами ТГА в атмосфере воздуха в ходе циклов нагрева и охлаждения в температурных интервалах: 200-1100^oC, 1100-200^oC. При нагревании в катализаторах Pd/A50-CZm и Pd/A50-CZ одинаковым образом наблюдается потеря массы в интервале температур 845-935 ^oC, соответствующая восстановлению PdO до металлического Pd (табл. 2, рис.10).

Таблица 2. Температуры разложения PdO и окисления Pd по результатам, полученным методом ТГА

Образец	Температура (^o C), максимальной скорости изменения массы	
	PdO → Pd (нагрев)	Pd → PdO (охлаждение)
Pd/A50-CZm	861	714
		591
Pd/A50-CZ	866	701
Pd/Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	866	590
Pd/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O _{2-δ} ⁽²⁾	855	715

⁽¹⁾ – для исследования методами ТГА+ДТА были использованы Pd катализаторы с содержанием Pd 3%; ⁽²⁾ – образец сравнения

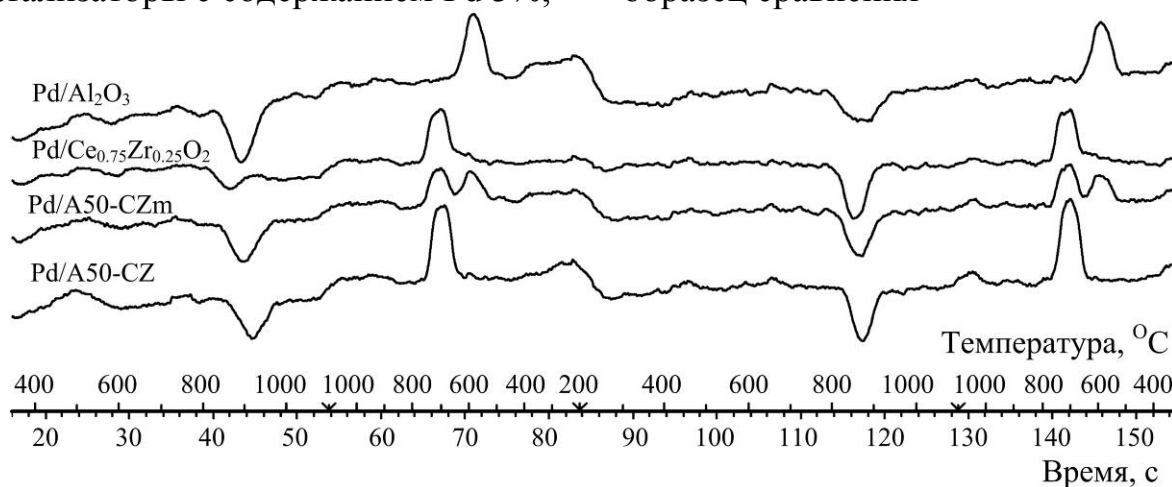


Рис. 10 - Кривые дифференциального изменения массы ходе циклов нагрева и охлаждения: 200-1100^oC, 1100-200^oC

В процессе охлаждения был обнаружен различный характер окисления Pd до PdO (табл. 3, рис. 8). Процесс окисления палладия в случае непосредственного контакта с Се-содержащим оксидом (в катализаторе Pd/A50-CZ) проходит в одну стадию. Максимум на кривой дифференциального изменения массы наблюдается около 700 ^oC, что характерно для палладия, нанесенного на Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (образец Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}, табл. 3) и свидетельствует о взаимодействии палладия с частицами Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} в композите. В катализаторе

Pd/A50-CZm палладий окисляется в две стадии с максимумами на дифференциальной кривой изменения массы при 714 °С и 591 °С, соответствующие контактам Pd с $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 . Обе стадии характеризуются приблизительно равными значениями увеличения массы (рис. 10). Это указывает на то, что примерно половина частиц палладия в катализаторе Pd/A50-CZm, после старения не взаимодействуют с Се-содержащим оксидом и локализуются в объеме на Al_2O_3 (данные ПЭМ).

Таким образом, после воздействия высоких температур в кислородсодержащей атмосфере в исследуемых катализаторах активный компонент Pd находится в разных состояниях. Состояние Pd зависит от его локализации и взаимодействия с другими компонентами, входящими в состав активного слоя. В катализаторе Pd/A50-CZ, приготовленном на основе наноструктурированного композита, частицы Pd максимальным образом контактируют с $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Окисление частиц Pd происходит в одну стадию примерно при 700 °С.

В катализаторе Pd/A50-CZm, в котором Pd после приготовления находится преимущественно на Al_2O_3 , после выдержки при высоких температурах (до 1100 °С) образуется два типа частиц Pd: контактирующие с компонентом $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и контактирующие с Al_2O_3 . Частицы, локализованные на Al_2O_3 , окисляются при температуре примерно на 120 °С ниже.

Известно, что спекание нанесенного палладия, находящегося в металлическом состоянии, происходит значительно быстрее, чем окисленного Pd. В рабочих условиях температура катализаторов меняется в диапазоне от температуры окружающей среды до 1100 °С и обратимый окислительно-восстановительный процесс $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$, полностью попадающий в этот диапазон, может оказывать влияние на активность катализатора и его долговечность.

В **пятой главе** анализируются результаты испытаний катализаторов, нанесенных на кордиеритовые носители. Двухслойные Pd-Rh катализаторы были приготовлены нанесением одинакового второго слоя: $\text{Rh}(0,49\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, на первый слой палладиевого катализатора Pd/A50-CZm или Pd/A50-CZ.

В свежеприготовленном состоянии катализаторы имеют близкие характеристики по активности. Старение при 1050 °С в атмосфере влажного азота приводит к одинаковому снижению эффективности катализаторов как Pd катализаторов, так и Pd-Rh катализаторов: значения T_{50} повышаются на 100-120 °С (табл. 3, 4).

Катализаторы, состаренные в среде без кислорода, после последующего старения при 1050 °С в атмосфере, содержащей кислород, улучшают активность – уменьшается значения T_{50} по всем компонентам (CH_x , CO, NO_x). Снижение значений T_{50} проявляется в большей степени у катализаторов, содержащих композит A50-CZ, и для всех катализаторов в реакции окисления CO (табл. 3, 4).

Таблица 3 - Результаты испытаний на модельных газовых смесях ⁽¹⁾ свежеприготовленных и состаренных Pd катализаторов (4 часа)

Катализатор	Старение в среде	Температура 50%-ой конверсии, °С			Конверсия при 400 °С, %		
		CH_x	CO	NO_x	CH_x	CO	NO_x
Pd/A50-CZm	Свежеприготовленные	254	182	283	97	97	98
Pd/A50-CZ		256	181	291	97	98	99
Pd/A50-CZm	10% H_2O +90% N_2 при 1050 °С	337	318	336	93	95	97
Pd/A50-CZ		335	316	336	94	95	97
Pd/A50-CZm	2% O_2 +10% H_2O +88% N_2 при 1050 °С	318	291	322	94	95	96
Pd/A50-CZ		285	234	300	98	98	99

Таблица 4 - Результаты испытаний на модельных газовых смесях ⁽²⁾ свежеприготовленных и состаренных катализаторов (4 часа)

Катализатор	Старение в среде	Температура 50% конверсии, °С			Конверсия при 400 °С, %		
		CH_x	CO	NO_x	CH_x	CO	NO_x
Rh-Pd/A50-CZm	Свежеприготовленные	206	181	187	99	95	100
Rh-Pd/A50-CZ		206	182	190	99	92	100
Rh-Pd/A50-CZm	10% H_2O +90% N_2 при 1050 °С	330	315	287	96	90	100
Rh-Pd/A50-CZ		323	306	288	97	89	100
Rh-Pd/A50-CZm	2% O_2 +10% H_2O +88% N_2 при 1050 °С	320	302	307	94	91	100
Rh-Pd/A50-CZ		294	267	282	96	93	100

^{(1),(2)} - Состав рабочей газовой смеси: O_2 - 1,05±0,10%, CO 1,6%, H_2 - 0,4%, NO - 0,1%, C_3H_6 - 0,025%, C_3H_8 - 0,025%, CO_2 - 14,0 %, H_2O - 10,0 %, N_2 – остальное. Концентрация O_2 менялась циклически с частотой 1 Гц. Расход газовой смеси 70000 ч⁻¹. Нагрев осуществлялся от 80 до 400 °С со скоростью 20 °С/мин.

Регенерация катализаторов после старения в кислородсодержащей среде связана с более окисленным состоянием палладия. В катализаторах Pd/A50-CZ

и Rh-Pd/A50-CZ палладий, максимальным образом контактирующий с частицами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, способен окисляться в большей степени, и более устойчив к спеканию. Такой контакт способствует ускорению обмена активного решеточного кислорода $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, принимающего участие как в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности катализатора, так и в процессе реокисления палладия. Этим объясняется более высокая активность катализаторов на основе композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$: меньшие значения T_{50} и более высокие значения конверсии при 400°C (табл. 3, 4).

Аналогично лучшим образом ведет себя образец Rh-Pd/A50-CZ при исследовании его активности в зависимости от отклонения содержания кислорода в газовой смеси от стехиометрического значения (рис. 11). Конверсии CO и CH_x в условиях недостатка кислорода в газовой смеси ($\lambda < 1$) выше, чем у катализаторов Rh-Pd/A50-CZm.

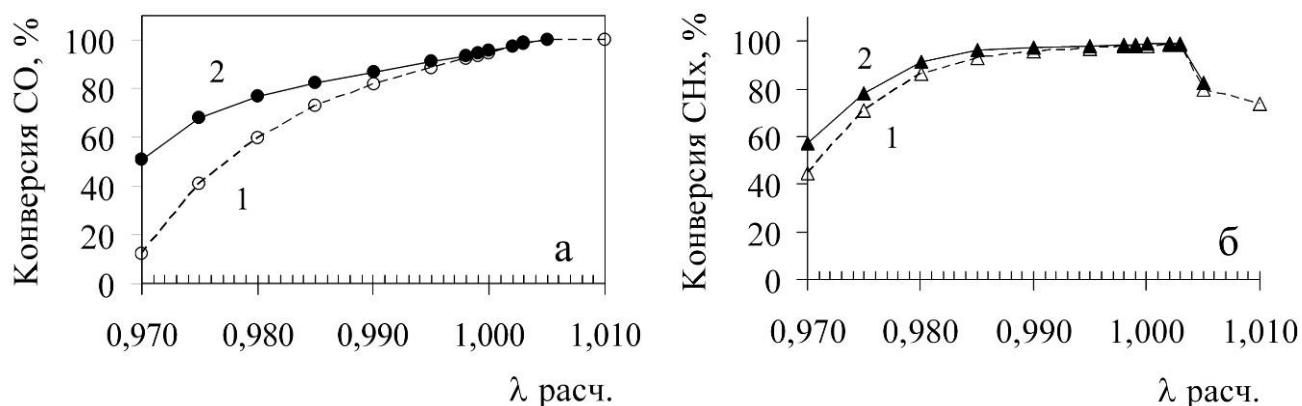


Рис. 11 - Зависимость конверсии CO (а), CH_x (б) от коэффициента λ , являющегося степенью отклонения состава газовой среды от стехиометрического ($\lambda_{\text{стех}}$) на Pd-Rh катализаторах, состаренных при 1050°C (4 часа; $2\%\text{O}_2 + 10\%\text{N}_2 + 88\%\text{H}_2\text{O}$); 1-Rh-Pd/A50-CZm, 2- Rh-Pd/A50-CZ;

Условия испытания: температура - 500°C ; состав газовой смеси – O_2 - $0,2 \div 1,06\%$, CO - $1,6\%$, H_2 - $0,4\%$, NO - $0,1\%$, C_3H_6 - $0,025\%$, C_3H_8 - $0,025\%$, CO_2 - $14,0\%$, H_2O - $10,0\%$, N_2 – остальное.

Результаты измерения каталитической активности платиновых катализаторов, содержащих исследуемые оксиды, представлены в табл. 5. С увеличением количества Al_2O_3 в составе композитных материалов снижается T_{50} , что коррелирует с увеличением дисперсности Ce-содержащих частиц.

Образец, включающий композит A50-CZ, имеет наименьшие значения T_{50} , что согласуется с наибольшим OSC в низкотемпературной области.

Таблица 5 - Результаты испытаний в модельных газовых смесях свежеприготовленных $Pt(0,8\%)/Al_2O_3+(Al_2O_3-Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta})$ катализаторов

Компонент	Температура 50%-ой конверсии, °C			
	Pt/ Al_2O_3 +CZ	Pt/ Al_2O_3 +A10-CZ	Pt/ Al_2O_3 +A25-CZ	Pt/ Al_2O_3 + A50-CZ
CO	267	244	227	200
CH	287	278	272	249
NO _x	281	271	262	247

В таблице 6 приведены результаты испытаний автомобиля Lada «Priora», оснащенного TWC: Rh-Pd/A50-CZm и Rh-Pd/A50-CZ.

Таблица 6 - Результаты испытаний нейтрализаторов на автомобиле Lada «Priora» (испытания типа I по ГОСТ Р 41.83-2004)

Катализатор	Старение в среде	Выбросы, г/км		
		CO	CH	NO _x
Rh-Pd/A50-CZm	Свежеприготовленные	0,590	0,036	0,029
Rh-Pd/A50-CZ		0,589	0,042	0,027
Rh-Pd/A50-CZm	10%Н ₂ O+90%N ₂ при 1050 °С	1,192	0,067	0,112
Rh-Pd/A50-CZ		0,922	0,049	0,062
Rh-Pd/A50-CZm	2%O ₂ +10%Н ₂ O+88%N ₂ при 1050 °С	0,840	0,044	0,084
Rh-Pd/A50-CZ		0,843	0,053	0,049
Нормы Евро-4		1,0	0,1	0,08

Значения выбросов в исходном состоянии близки друг к другу и обладают существенным запасом относительно уровня норм Евро-4. Из состаренных катализаторов образец Rh-Pd/A50-CZ показывает более низкий уровень выбросов, в сравнении с Rh-Pd/A50-CZm и обеспечивает нормы Евро-4. Катализатор Rh-Pd/A50-CZm не обеспечивает нормы Евро-4 по уровню выбросов NO_x. Подобно модельным образцам промышленные катализаторы Rh-Pd/A50-CZm и Rh-Pd/A50-CZ регенерируют после старения в присутствии кислорода, что заметно, прежде всего, по снижению удельной эмиссии CO.

Полученные результаты каталитических свойств являются основанием для освоения промышленного производства наноструктурированного композита $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ (1:1 мас.). Палладий-родиевый катализатор на основе данного композита, может также быть рекомендован к промышленному выпуску и доработке до норм Евро-5.

Выводы

1. Разработана и опробована технология синтеза наноструктурированного композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$; технология промышленного синтеза $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ адаптирована к синтезу композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с соотношением компонентов 1:1 мас.
2. Установлен эффект взаимного текстурного и структурного промотирования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, полученной совместным синтезом. С увеличением содержания Al_2O_3 улучшается однородность образующихся $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ частиц по размеру, химическому и фазовому составу, происходит изменение морфологии частиц Al_2O_3 , процесс рекристаллизации игольчатых частиц Al_2O_3 блокируется равномерно распределенными частицами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$.
3. Показано, что структурное промотирование $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ведет к увеличению его кислородной емкости в сравнении с отдельно синтезируемым оксидом $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, что связано с повышением дисперсности $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в композите и увеличением доли поверхностных катионов церия.
4. Установлена связь между кислородной емкостью композита и активностью платиновых катализаторов на его основе. Катализатор, модифицированный материалом с большей кислородной емкостью, обладает меньшими значениями температуры 50%-ой конверсии.
5. Установлен эффект частичной регенерации состаренных Pd-содержащих катализаторов, возникающий после дополнительного старения в присутствии кислорода. Причиной регенерации является увеличение доли фазы PdO в частицах палладия. В контакте с частицами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ окисление палладия протекает эффективнее за счет взаимодействия с решеточным кислородом $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Регенерация катализаторов на основе наноструктурированного композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ выражена в большей степени.
6. На основе композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с соотношением компонентов 1:1 мас. приготовлены нанесенные катализаторы на керамических носителях

сотовой структуры, которые были испытаны на автомобиле. Использование этих катализаторов позволяет выполнять нормы Евро-4.

Основные материалы по теме диссертации в изданиях перечня ВАК:

1. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. 2007. №6. С. 39-45.

2. Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Рычков В.Н., Волков А.С., Карпов А.С., Денисов С.П., Данченко Н.М. Разработка термостабильной композиционной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. 2012. №2. С. 25-35.

3. Аликин Е.А., Афанасьев А.С., Волков А.С., Машковцев М.А., Ребрин О.И. Исследование влияния распылительной сушки растворов нитратов на свойства получаемой оксидной системы Ce-Zr-Al-O // Научно технический вестник Поволжья 2011. №5. С. 41-43.

4. Зеленин В.И., Шишкин Е.И., Пелегов Д.В., Марков В.Ф., Аликин Е.А. Морфология гидроксидных пленок в зависимости от условий синтеза // Вестник УГТУ-УПИ. Актуальные проблемы физической химии твердого тела 2005. №15(67). С. 163-167.

В других изданиях:

5. Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М., Аликин Е.А., Смирнов М.Ю., Рогов В.А. Исследование кислородной емкости оксидов состава $\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_2$ методом температурно-программируемого восстановления и в реакции окисления CO // Тез. докл. VII Росс. конф. «Механизмы каталитических реакций». С.-Петербург. 3-8 июля 2006. С. 367-369.

6. Alikin E.A., Porsin A.V., Danchenko N.M., Smirnov M.Yu. Physical-chemical studies of $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ mixed oxide and Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ and Pd/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts for automotive exhaust purification // Proc. 4th EFCATS school on catalysis. St. Petersburg, September 20-24. 2006. Abstracts. P. 183.

7. Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M., Alikin E.A., Smirnov M.Yu. Migration of supported platinum metals in catalysts for automotive exhaust purification // III Intern. Conf. «Catalysis: fundamentals and application». Novosibirsk. July 4-6. 2007. Abstracts. P. 557.

8. Порсин А.В., Денисов С.П., Аликин Е.А., Данченко Н.М. Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Миграция благородных металлов в условиях работы автомобильного катализатора // Тез. докл. Всеросс. конф. «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» С.-Петербург. 11-14 декабря 2007. С. 78-79.

9. Аликин Е.А., Волков А.С., Рычков В.Н., Порсин А.В., Данченко Н.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Физико-химические характеристики оксидов $Ce_xM_{1-x}O_2$ ($M=Zr, Pr, Nd, Gd$), полученных прямым и обратным осаждением // Тез. докл. VI Всеросс. конф. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Туапсе. 4-9 сентября 2008. С. 238.

10. Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Волков А.С., Карпов А.С., Рычков В.Н. Синтез и исследование композиционной системы $Al_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ // Тез. докл. Всеросс. науч. молод. конф. «Химия под знаком Сигма». Омск. 16-24 мая 2010. С. 166.

11. Аликин Е.А., Зеленин В.И. Исследование процесса синтеза катализаторов на основе ZrO_2 // Тез. докл. III Всеросс. науч. молод. конф. «Под знаком Сигма». Омск. 4-6 июля 2005. С. 250-251.

12. Зеленин В.И., Рычков В.Н., Сухарев С.Б., Аликин Е.А., Сагалова М.С. Синтез и исследование неорганических сорбентов на основе гидроксидов редких металлов. Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии // Тез. докл. межд. конф. 31 октября-2 ноября. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2006. С. 50.